

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—14550

⑬ Int. Cl.³
C 08 L 75/04
C 08 G 18/61
// D 21 H 1/40

識別記号

庁内整理番号
7342—4 J
7016—4 J
7107—4 L

⑭ 公開 昭和56年(1981)2月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 工程剥離紙用樹脂組成物

(番地なし)

⑯ 特 願 昭54—89149

⑰ 出 願 昭54(1979)7月13日

⑱ 発 明 者 高見沢稔
安中市磯部3—17—3

⑲ 発 明 者 篠原紀夫
安中市磯部3—19—1

⑳ 発 明 者 山本靖
高崎市八幡町992—4

㉑ 発 明 者 谷野助
徳島県板野郡藍住町奥野字前川

㉒ 発 明 者 高野清志
徳島市北田宮3—7—30

㉓ 発 明 者 森文明
阿南市新野町常政64

㉔ 出 願 人 信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6
番1号

㉕ 出 願 人 徳島精油株式会社
徳島市北田宮三丁目8番40号

㉖ 代 理 人 弁理士 山本亮一

明 細 書

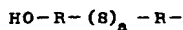
1. 発明の名称

工程剥離紙用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (イ) 1分子中のけい素原子に結合した有機基の

15～50モル%がフェニル基であり、かつ
残りの有機基のうち少なくとも1個は式



(式中のRは二価炭化水素基を表し、aは0
または1である)で示されるヒドロキシ基置
換有機基であるオルガノポリシロキサンで変
性してなるシリコーン変性アクリル樹脂

100重量部、

および

(ロ) ポリイソシアネート化合物

5～450重量部、

からなる工程剥離紙用樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

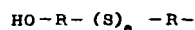
本発明は工程剥離紙用樹脂組成物に関するもの
であり、より具体的にはウレタン樹脂、塩化ビニ
ル樹脂、ポリアミド樹脂、アミノ酸樹脂などから
キャスト法などにより、合成皮革を製造す
る際に使用される工程紙用剥離剤組成物で、工程
剥離剤としての一般的品質はもちろん剥離性、特
に高温での剥離性、光沢などにすぐれた新規な剥
離剤組成物に関するものである。

従来、工程紙の表面を離型性(剥離性)にする
ための樹脂組成物としては、ポリプロピレン系、
アミノアルキド樹脂系、シリコーン系の3種が代
表的なものとして知られている。しかしながら、
ポリプロピレン系のは、くり返し使用された
場合の剥離性の持久性にはすぐれているが、比較
的高温での使用には限界があり、この場合に剥離
面が傷つき易く、またエナメル(強光沢)タイプ
の製品(合成皮革等)が得られないなどの難点を
有している。

他方、アミノアルキド樹脂系のものは光沢にすぐれている反面剥離性に乏しく、またシリコン系のものは剥離性の点ではすぐれているが、光沢が悪いためエナメルタイプの合成皮革用には不向きであるなどの難点を有している。

本発明は耐熱性にすぐれており、良好な光沢を有し(光沢にすぐれた製品が得られる)、しかも剥離性のよい工程剥離紙を得るための新規な剥離剤組成物を提供しようとするもので、これは

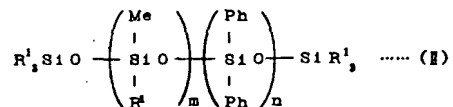
(I) 1分子中のけい素原子に結合した有機基の15~50モル%がフェニル基であり、かつ残りの有機基のうち少なくとも1個は式



(式中のRは二価炭化水素基を指し、aは0または1である)で示されるヒドロキシ基置換有機基であるオルガノポリシロキサンで変性してなるシリコン変性アクリル樹脂
100重量部、
および

- 3 -

を有し、剥離性のよい工程剥離紙を得るという本発明の目的ないし効果が達成される限り、直鎖状構造のもののほか、分枝鎖状構造(三次元構造)のいずれでもよいが、アクリル樹脂との相溶性に比較的すぐれているものが望ましい。分子構造の好ましい具体例をあげれば次のとおりである。



上記式においてMeはメチル基、Phはフェニル基を示し、m、nは正の整数で、m+nは30~1000より望ましくは50~200である。

R¹は有機基を示すがそのうち少なくとも1個は前記した式(I)で示されるヒドロキシ基置換有機基であり、かつ全有機基中フェニル基は15~50モル%である。R¹のさらに残りの基はメチル基、エチル基、オクチル基等のアルキル基、ハロゲン、シアノ基等で置換されたアルキル基などのいずれ

- 5 -

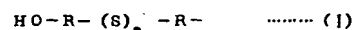
(II) ポリイソシアネート化合物

5~450重量部、

からなるものである。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で使用される(I)成分はシリコン変性アクリル樹脂であるが、この変性に使用するシリコンは、1分子中のけい素原子に結合した有機基の15~50モル%がフェニル基であり、かつ残りの有機基のうち少なくとも1個は式



(Rおよびaは前記のとおり)で示されるヒドロキシ基置換有機基であるオルガノポリシロキサンであることが必要とされるが残余の有機基はメチル基、エチル基、オクチル基等のアルキル基、ハロゲン、シアノ基等で置換されたアルキル基などのいずれでもよい。

このオルガノポリシロキサンの分子構造は、前記したように耐熱性にすぐれており、良好な光沢

- 4 -

でもよい。

本発明においてオルガノポリシロキサン中のフェニル基量が15~50モル%とされ、かつ残りの有機基のうち少なくとも1個が前記式(I)で示されるヒドロキシ基置換有機基とされる理由は、このようなオルガノポリシロキサンを使用することにより、剥離性、光沢、合成皮革用樹脂に対するはじきなどの性能を満足することができるからである。

前記(I)式のヒドロキシ基置換有機基中のRは二価炭化水素基、aは0または1を示し、このような有機基としては-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -(CH₂)_b-S-(CH₂)_c- (bは1または2、cは2または3)が例示される。

上記オルガノポリシロキサンを使用して、(I)成分であるシリコン変性アクリル樹脂を得る方法としては、主に(II)アクリル樹脂を得る通常の合成反応すなわちα、β-不飽和酸もしくはそのエス

- 6 -

テル等のモノマーを重合反応させる際に前記オルガノポリシロキサンを同時に反応させる方法、(2)あらかじめ合成された一般のアクリル樹脂に、オルガノポリシロキサンを反応させる方法の2通りがある。

(1)の方法において使用される α 、 β -不飽和酸およびそれらのエステルとしては、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらのメチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシル、ステアシル、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピルエステル、さらにはアリルアルコール、N-メチロールのメタクリルアミドやアクリルアミドなどが例示される。

また、上記単量体の使用にあたって適宜使用されるモノマーとしてはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、酢酸ビニル、プロピオン酸

- 7 -

オルガノポリシロキサンの使用量は、前記(1)の方法の場合と同様に最終的に得られるシリコン変性アクリル樹脂固型分に対して0.1~50重量%好ましくは1~40重量%となるようにすることが望ましい。

なお、(2)の方法を実施する場合にアミノ樹脂などを少量の割合で併用することは差支えない。

つぎに、(2)成分であるポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが、そのままあるいは混合して使用しても差支えないが、毒性や貯蔵安定性などの点から、たとえばデスモジュールTT、デスモジュールL、デスモジュールN、デスモジュールIL、デスモジュールHL（以上バイエル社製、商品名）などのジイソシアネートの多価アルコールアダクト体、ジイソシアネートの2量体あるいは重合体などを

- 9 -

ビニルなどが例示される。

反応はアクリル樹脂を合成する一般的方法によればよく、反応温度は、通常、30~150℃好ましくは100~150℃とすればよい。

オルガノポリシロキサンの使用量は最終的に得られるシリコン変性アクリル樹脂固型分に対して0.1~50重量%好ましくは1~40重量%となるように使用することが望ましい。

つぎに、(2)の方法は合成された一般のアクリル樹脂に、オルガノポリシロキサンを反応させることにより行われるが、この際に使用されるアクリル樹脂としては従来公知とされているいずれのものでもよい。

反応温度は60~150℃好ましくは100~150℃とすることがよく、反応の進行は粘度、ヒドロキシ価を随時測定することにより確認することができる。したがって反応はこれらの値が所望の値になるまで続けられればよい。

- 8 -

用いる方が好ましい。

(1)成分と(2)成分の配合割合は、(1)成分の100重量部あたり、(2)成分を5~450重量部とすることが望ましく、この範囲外では目的とするすぐれた性能を有する工程剥離紙を得ることができない。

なお、本発明の工程剥離紙用樹脂組成物には、必要に応じて通常のアクリド樹脂、アクリル樹脂、シリコン変性アクリド樹脂等を配合することは差支えない。

本発明の樹脂組成物は、通常、溶剤溶液とされていることがその使用上便利であり、このために使用される溶剤としては(1)成分や(2)成分と反応性を有しないものであればよく、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、アセトン、テトラヒドロフランなどの1種または2種以上の混合物が使用される。使用は通常樹脂固型分が10~60%の範囲となるようにすればよ

- 10 -

い。

以上の方法で得られた樹脂組成物はコート紙に塗布し、130～200℃で加熱硬化させることにより剥離性にすぐれた光沢面を有する工程紙が得られる。

本発明によつて得られる樹脂組成物を用いた工程剥離紙は、従来の工程紙に比べ光沢がよく、さらに剥離性、耐熱性にすぐれたものであり、また合成皮革を製造する場合、高温短時間処理が可能であり、生産面での合理化が期待できる。

また、本発明によつて得られる剥離剤は塗膜も強く、反復剥離性にもすぐれており、エナメルタイプからつや消し剤を配合したつや消しタイプまで全てに適用可能な新規剥離剤組成物である。

つぎに、本発明の具体的実施例をあげる。

合成例 1

〔オルガノポリシロキサン合成〕

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキレン基で封

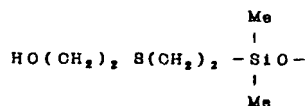
- 11 -

ジシロキサンが705g得られた。

合成例 2

〔オルガノポリシロキサンの合成〕

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキレン基で封鎖され、主鎖がジメチルシロキサン単位75モル%とジフェニルシロキサン単位25モル%から構成されてなる粘度1000センチポイズ(25℃)を有する原料シオルガノポリシロキサン1000g、2-メルカプトエタノール16g、ベンゾフエノン4g、さらにトルエン1000gをフラスコに仕込み、前例と同様にして光照射し反応させたところ、上記原料シオルガノポリシロキサンの分子鎖両末端が式



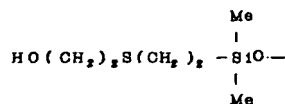
で示される構造のものに変換され、主鎖が同様の構造のものからなる粘度2000センチポイズ

- 13 -

特開昭56-14550(4)

鎖され、主鎖がジメチルシロキサン単位65モル%とジフェニルシロキサン単位35モル%から構成されてなる粘度1900センチポイズ(25℃)を有する原料シオルガノポリシロキサン700g、2-メルカプトエタノール13.3g、光反応促進剤としてのベンゾフエノン2g、さらに反応媒体としてのトルエン700gをフラスコに仕込み、ついでこのフラスコ内に上部から100Wの高圧水銀灯を挿入し2時間照射して反応させた。

反応混合物からトルエンを減圧下に留去したところ、上記原料シオルガノポリシロキサンの分子鎖両末端が式



で示される構造のものに変換され、主鎖が同様の構造のものからなる粘度2500センチポイズを有するヒドロキシ基置換有機基含有シオルガノボ

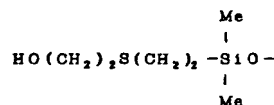
- 12 -

(25℃)を有するヒドロキシ基置換有機基含有シオルガノポリシロキサンが1005g得られた。

合成例 3

〔オルガノポリシロキサンの合成〕

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキレン基で封鎖され、主鎖がジメチルシロキサン単位85モル%とジフェニルシロキサン単位15モル%から構成されてなる粘度300センチポイズ(25℃)を有する原料シオルガノポリシロキサン800g、2-メルカプトエタノール40g、ベンゾフエノン5g、さらにトルエン800gをフラスコに仕込み、前例と同様にして光照射し反応させたところ、上記原料シオルガノポリシロキサンの分子鎖両末端が式



で示される構造のものに変換され、主鎖が同様の

- 14 -

構造のものからなる粘度800センチポイズ(25℃)を有するヒドロキシ基置換有機基含有シオルガノポリシロキサンが830g得られた。

合成例4

〔シリコーン変性アクリル樹脂の合成〕

合成例1で得たヒドロキシ基置換有機基含有シオルガノポリシロキサン40部とキレレン304部を反応器に仕込み、窒素ガスふん囲気にて内温

125~130℃に昇温し、これに下記混合溶液を3時間を要して一定速度で滴下した。

メタクリル酸	40部
メタクリル酸メチル	180
メタクリル酸ブチル	80
スチレン	60
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	40
α, α' -アゾビスイソブチロニトリル	11
ジ- α -ブチルパーオキサイド	2

滴下終了後同温度で5時間反応を続けてシリコーン

-15-

ジ- α -ブチルパーオキサイド 2

滴下終了後、同温度で5時間反応を続けてシリコーン変性アクリル樹脂820部を得た。このものの物性は下記のとおりであつた。

固型分	59.8%
粘度	K
ヒドロキシル価	23

合成例6

〔シリコーン変性アクリル樹脂の合成〕

合成例2で得たヒドロキシ基置換有機基含有シオルガノポリシロキサン42部、テスロイド795〔徳島精油製、アクリル樹脂、粘度R、酸価7.0、ヒドロキシル価72、60%キレレン溶液〕700部を反応器に仕込み、130~180℃で約5時間反応させてシリコーン変性アクリル樹脂742部を得た。このものを固型分が60重量%になるようにキレレンで希釈した。

粘度 0

-17-

特開昭56-14550(5)

ン変性アクリル樹脂液755部を得た。このものの物性は下記に示すとおりであつた。

固型分	60.5%
粘度(注)	T
ヒドロキシル価	25

(注) 粘度はガードナ粘度計による値(25℃)、以下同様。

合成例5

〔シリコーン変性アクリル樹脂の合成〕

合成例1で得たヒドロキシ基置換有機基含有シオルガノポリシロキサン80部とキレレン331部を反応器に仕込み、125~130℃に昇温し、これに下記混合溶液を3時間を要して滴下した。

アクリル酸	40部
メタクリル酸メチル	120
アクリル酸ブチル	200
アクリル酸-2-ヒドロキシエチル	40
α, α' -アゾビスイソブチロニトリル	11

-16-

酸価 6.3

ヒドロキシル価 66

合成例7

〔シリコーン変性アクリル樹脂の合成〕

合成例3で得たヒドロキシ基置換有機基含有シオルガノポリシロキサン40部とキレレン304部を反応器に仕込み、合成例5と同様の混合溶液を3時間を要して滴下し反応させてシリコーン変性アクリル樹脂液755部を得た。このものの物性は下記のとおりであつた。

固型分	60.0%
粘度	L
ヒドロキシル価	25

実施例1

合成例4で得たシリコーン変性アクリル樹脂液88部とデスモジールL12部を固型分が40%になるように希釈した。このワニスをコート紙〔神崎製紙製、ミラーコート紙、米坪130g/m²〕

-18-

に塗膜が 10μ になるように塗工し、熱風乾燥器
中で 150°C ×1分硬化して工程剥離紙を得た。

このときの光沢(村上色彩技術研究所製、 75°)
は103%であつた。

また、この剥離紙上に液型ポリウレタン溶液
〔大日本インキ化学工業製、クリスボン 5516
S〕を塗膜が 20μ になるよう塗工し、熱風乾燥
器中で 130°C ×2分乾燥して剥離力試験に供し
た。このときの剥離力は $28\text{g}/3\text{cm}$ であつた。
また、くり返し使用後の3回目の剥離力は 50g
 $/3\text{cm}$ であつた。

実施例2

合成例6で得たシリコーン変性アクリル樹脂
73部とデスモジュールL27部使用し、実施例
1と同様にして工程剥離紙を作成し、同様に光沢、
剥離力を測定したところ、光沢103%、剥離力
 $23\text{g}/3\text{cm}$ 、くり返し使用3回目の剥離力は
 $50\text{g}/3\text{cm}$ であつた。

- 19 -

工程紙用剥離剤テスビール Sp94P〔徳島精
油製、光沢型アミノアクリル樹脂〕100部に
ドライヤー50を5部配合して、実施例1と同様
にして工程剥離紙を作成し、同様に光沢、剥離力
を測定したところ、光沢99%、剥離力 300g
 $/3\text{cm}$ 以上、くり返し使用3回目は剥離しなかつ
た。

比較例2

テスロイド795を100部とデスモジュール
Lを41部使用し、実施例1と同様にして工程剥
離紙を作成し、同様に光沢、剥離力を測定したと
ころ、光沢103%、剥離力 $300\text{g}/3\text{cm}$ 以上、
くり返し使用3回目の剥離力 $300\text{g}/3\text{cm}$ 以上
であつた。

代理人
弁理士 山 本 亮

- 21 -

実施例3

合成例5で得たシリコーン変性アクリル樹脂
50部とテスロイド795を50部、デスモジュ
ールL28部を5部使用し、実施例1と同様にし
て工程剥離紙を作成し、同様に光沢、剥離力を測
定したところ、光沢103%、剥離力 $25\text{g}/3$
 cm 、くり返し使用3回目の剥離力 $50\text{g}/3\text{cm}$ で
あつた。

実施例4

合成例7で得たシリコーン変性アクリル樹脂
39部、トクレノール2411-60〔徳島精油
製、ヤシ油変性アルキド樹脂、油長33、60
%キレレン溶液〕39部、デスモジュールL22
部を使用し、実施例1と同様にして工程剥離紙を
作成し、同様に光沢、剥離力を測定したところ、
光沢101%、剥離力 $35\text{g}/3\text{cm}$ 、くり返し使
用3回目の剥離力 $80\text{g}/3\text{cm}$ であつた。

比較例1

- 20 -